

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-132668

(43)Date of publication of application : 25.05.1989

(51)Int. CI.

C09D 3/82  
// C08F230/08

(21)Application number : 62-290677 (71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1987 (72)Inventor : YOSHIDA TAMIO  
SAITO NOBUHIRO

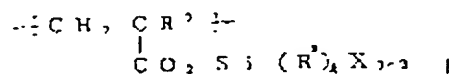
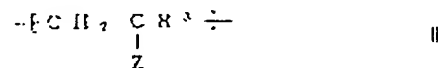
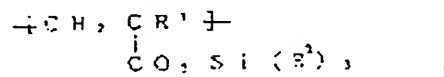
## (54) SLOWLY SOLUBLE COATING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title coating material useful as, e.g., a paint for ship bottom and can give a film which is resistant to a temperature change and is tough, by transesterifying a copolymer of triorganosilyl (meth)acrylate with a (meth)acrylic or vinyl compound with a specified silane compound.

CONSTITUTION: 10W90mol% monomer (A) for forming triorganosilyl (meth) acrylate units of formula I (wherein R1 is H or CH3, and R2 is a monovalent hydrocarbon group free of any aliphatic unsaturated bond, and at least one of the R2 groups is 4 C or higher) is copolymerized with 10W90mol% monomer (B) for forming a (meth)acrylic or vinyl unit of formula II (wherein R3 is R1, and Z is an Si-containing monovalent polar group or phenyl) [e.g., methyl (meth) acrylate] to obtain a copolymer of an average degree of polymerization of 0W100. A copolymer (condensed crosslinked

product) obtained by transesterifying this with a silane compound (C) for forming a silicon-functional silyl acrylate unit of formula III (wherein R7 is R1, R8 is a monovalent hydrocarbon group, X is OH or a hydrolyzable group, and a is 0W2) is mixed with an organic solvent, a pigment, a suspending agent, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted]

registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-132668

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 09 D 3/82  
// C 08 F 230/08

識別記号  
PGL  
MNU

庁内整理番号  
7038-4J  
8620-4J

④公開 平成1年(1989)5月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭発明の名称 徐溶性コーティング材

⑯特 願 昭62-290677

⑰出 願 昭62(1987)11月19日

⑱発 明 者 吉 田 民 雄 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑲発 明 者 齋 藤 信 宏 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑳出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号  
社

㉑代 理 人 弁理士 津 国 肇

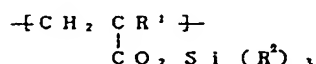
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

徐溶性コーティング材

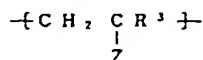
## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 一般式 (I) :



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup> は互いに同一または相異なる脂肪族不飽和結合を含まない1価の炭化水素基であり、そのうち少なくとも1個は炭素数4以上の1価の炭化水素基を表す)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート単位、10~90モル% ;

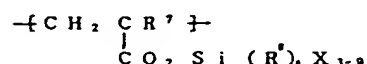
(B) 一般式 (II) :



(式中、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表し、Zはケイ素原子を含まない1価の極性基またはフェニル基を表す)で示される(メタ)アクリル単位またはビニル単位、10~90モル

% ; および

(C) 一般式 (III) :



(式中、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>4</sup> は互いに同一または相異なる1価の炭化水素基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表し、a は0~2の数を表す)で示されるケイ素官能性シリルアクリレート単位、0.01~35モル% ;

から成る共重合体またはその縮合架橋体を主成分とすることを特徴とする徐溶性コーティング材。

(2)前記共重合体の平均重合度が10~100である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

(3)前記共重合体中における(A)単位の含有量が20~50モル%である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

(4)前記共重合体中における(B)単位の含有量が30~80モル%である特許請求の範囲第1項

記載の徐溶性コーティング材。

(5)前記共重合体中における(C)単位の含有量が0.1~20モル%である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

(6)前記一般式(II)中のZの定義中、ケイ素原子を含まない1価の極性基が $\text{CO}_2\text{R}^*$ 基、シアノ基、塩素原子、アセトキシ基、 $\text{OR}^*$ 基または $\text{R}^*$ 基で表される1価の極性基であり、 $\text{R}^*$ 及び $\text{R}^*$ がそれぞれ炭素数1~8の置換または非置換のアルキル基であり、 $\text{R}^*$ 基が環中に窒素原子を含む1価の環状基である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

(7)一般式(III)中における $\text{R}^*$ がメチル基またはビニル基である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

(8) $\text{X}$ が炭素数1~2のアルコキシ基である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

(9) $\text{X}$ がアセトキシ基である特許請求の範囲第1項記載の徐溶性コーティング材。

### 3. 発明の詳細な説明

いう重大な問題がある。

同様の加水分解性をもつ基として、(メタ)アクリル系重合体の側鎖に導入されたトリオルガノシリル基が知られ、このような基をもつトリオルガノシリル(メタ)アクリレート単独共重合体(特開昭62-179514号公報参照)の海水中における徐溶性ならびに上記(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和単量体との共重合体を用いる徐溶性の船底塗料が開示されている(米国特許第4,593,055号明細書参照)。

このようなトリオルガノシリル(メタ)アクリレートの単独ないし共重合体は、加水分解によって有毒な有機スズ化合物などを放出しない利点がある。しかし、こうしたトリオルガノスズおよび/またはトリオルガノシリル基を側鎖にもつ(メタ)アクリル系重合体の共通の欠点として、通常の重合法によって合成した場合、海水に対する初期の溶解性が悪く、溶解速度の経時変化が大きいということが挙げられる。また、この種の共重合体の塗膜は急激な温度変化に弱く、このこと

### [発明の技術分野]

本発明は、適度の加水分解性を有し、海水中において徐々に溶解する徐溶性コーティング材であり、とくに、溶解前には強固な塗膜を形成することができる徐溶性コーティング材に関する。

### [発明の技術的背景とその問題点]

従来より、例えば船底などに塗布することにより塗膜を形成させ、その塗膜が海水中で徐々に溶解して新鮮な面を呈するとともに、生物活性をもつスズ化合物を放出して付着生物の増殖を防止する防汚塗料が公知である。かかる防汚塗料としては、(メタ)アクリル酸エステルとトリブチルスズ(メタ)アクリレートとの共重合体があり、そのモノマーの一部としてトリブチルシリルアクリレートやトリフェニルシリルアクリレートを併用するものが公知である(特開昭60-231771号公報参照)。しかし、このような共重合体のように分子中にトチブチルスズが存在すると、これが加水分解によって海水中に放出されるために、その毒性によって海洋を汚染すると

は、優れた徐溶性を付与するために分子量を低目に制御した場合に、とくに顕著である。そのため、その応用範囲はこうした使用中の温度変化が問題にならない領域に限られている。

### [発明の目的]

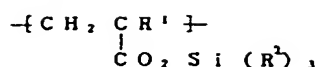
本発明は、上記の問題点を解決し、優れた徐溶性を有し、かつ、溶解前は急激な温度変化に耐える強固な塗膜を形成することができるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート系の徐溶性コーティング材を提供することを目的とする。

### [発明の構成]

本発明者らは、上記の目的を達成するために研究を重ねた結果、トリオルガノシリル(メタ)アクリレート系共重合体の加水分解によって放出される部分に架橋構造を導入すること、さらには、前記共重合体の平均重合度を比較的低い領域に制御することにより、温度変化に耐え、かつ、優れた徐溶性を有するコーティング材を得られることを見出して本発明を完成するに至った。

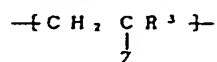
すなわち、本発明の徐溶性コーティング材は、

(A) 一般式(I):



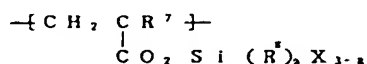
(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup> は互いに同一または相異なる脂肪族不飽和結合を含まない1価の炭化水素基であり、そのうち少なくとも1個は炭素数4以上の1価の炭化水素基を表す)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート単位、10~90モル%;

(B) 一般式(II):



(式中、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表し、Zはケイ素原子を含まない1価の極性基またはフェニル基を表す)で示される(メタ)アクリル単位またはビニル単位、10~90モル%; および

(C) 一般式(III):



基、ノルビニル基などの縮合脂環基; 2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基などのアリール基; フェニル基、トリル基などのアリール基などを例示することができ、これらの中でも優れた徐溶性と加水分解前の塗膜に優れた性質を付与する目的からブチル基、ヘキシル基、ノルボルニル基が好ましく、さらに、R<sup>2</sup>のうち2個がメチル基であることがトリオルガノシリル(メタ)アクリレートを工業的に製造するには有利である。

かかるR<sup>2</sup>は、その1価の炭化水素基のうち、共重合体またはその縮合架橋体に適度の徐溶性を付与するために、少なくとも1個は炭素数4以上の1価の炭化水素基であることが必要である。

かかる(A)単位を形成するための単量体としては、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルデシルシリルアクリレート、ジメチルドデシルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリ

(式中、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>8</sup>は互いに同一または相異なる1価の炭化水素基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表し、aは0~2の数を表す)で示されるケイ素官能性シリルアクリレート単位、0.01~35モル%;

から成る共重合体またはその縮合架橋体を主成分とすることを特徴とする。

(A)単位は、一般式(I)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート単位である。

一般式(I)中において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の定義は上記のとおりである。ここでR<sup>2</sup>の互いに同一または相異なる脂肪族不飽和結合を含まない1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアシル基などのアルキル基; シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基; ノルボルニル

レート、ジメチルノルボルニルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、メチルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、トリブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート等およびこれらに対応するメタクリレートを例示することができる。かかるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートの中でも合成が容易なことおよび適度な徐溶性や加水分解前の塗膜の物理的性質を向上させることなどから、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルノルボルニルシリルアクリレート、トリブチルシリルアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレートが好ましい。

共重合体中における(A)単位の含有量は、10~90モル%の範囲である。この含有量が10モル%未満の場合にはコーティング材に十分な徐溶性を付与することができず、90モル%を超える場合には塗膜の機械的強度が充分ではな

い。さらに、より好ましい徐溶性コーティング材を得るためには(A)単位の含有量は、20～50モル%の範囲であることが好ましい。

(B)単位は一般式(II)で示される(メタ)アクリル単位またはビニル単位である。

式中の $R^1$ およびZの定義は上記のとおりである。Zの定義中におけるケイ素原子を含まない1価の極性基としては、合成の容易さ、塗膜の物理的性質および塗布対象物への密着性などからCO<sub>2</sub>R<sup>\*</sup>基、シアノ基、塩素原子、アセトキシ基、OR<sup>\*</sup>基またはR<sup>\*</sup>基などを好ましいものとして例示することができる。ここでR<sup>\*</sup>、R<sup>\*</sup>はいずれも炭素数1～8の置換または非置換のアルキル基である。ここでR<sup>\*</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、ジメチルアミノエチル基などを例示することができる。また、塗膜の親水性を向上させる場合には、使用する一部の(B)単位のR<sup>\*</sup>を2-ヒドロキシエ

ルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルピロリドン等を例示することができる。

共重合体中における(B)単位の含有量は、10～90モル%の範囲であり、好ましくは30～80モル%の範囲である。10モル%未満の場合には、塗膜に十分な機械的強度や密着性が得られず、90モル%を超える場合には、十分な徐溶性が得られない。

(C)単位は、一般式(III)で示されるケイ素官能性シリルアクリレート単位である。

式中においてR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、Xおよびaの定義は上記のとおりである。ここでR<sup>8</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；ビニル基などを例示することができ、Xによる架橋反応を容易に行うためにはメチル基またはビニル基が好ましい。また、Xは、共重合体を架橋せしめてコーティング材の塗膜強度を向上させることに寄与するものである。かかるXとしては、上記の水酸基

チル基や2-ヒドロキシプロピル基にすることもできる。R<sup>8</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基などを例示することができる。R<sup>8</sup>は環中に窒素原子を含む1価の環状基であり、ピロリジル基、ビリジル基などを例示することができる。

かかる(B)単位を形成する単量体としては、(メタ)アクリル系およびビニル系化合物を用いることができる。

(メタ)アクリル系化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル等およびこれらに対応するメタクリル化合物を例示することができる。ビニル系化合物としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニ

ルのほか、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基などのアルコキシアルコキシ基；イソプロペノキシ基などのアルケニルオキシ基；アセトキシ基などのアシロキシ基；アセトンオキシム基、メチルエチルケトキシム基などのケトキシム基；ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などのオルガノアミノ基；ジエチルアミノキシ基などのジオルガノアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基などのオルガノアミド基などを例示することができ、これらの中でも架橋反応を容易に行うためにはメトキシ基、エトキシ基またはアセトキシ基が好ましい。

aは合成の容易さや共重合体の架橋反応を制御よく行うことができることから、1であることが好ましい。

共重合体中における(C)単位の含有量は、0.01～35モル%の範囲であり、好ましくは0.1～20モル%の範囲である。含有量が

0.01モル%未満の場合には、縮合による架橋密度が低くなり、本発明の特徴である塗膜の架橋による機械的性質の向上が充分ではなく、35モル%を超える場合には、共重合体の製造の際または保存中にゲルを生成するために、コーティング材としての安定性が悪い。

本発明の徐溶性コーティング材を構成する共重合体は、例えば次の方法で製造することができる。

まず、(A)および(B)単位を形成する単量体を重合せしめて、(A)および(B)単位からなる所望の平均重合度の共重合体を製造する。この重合反応は、例えば適当な有機溶媒中で、必要に応じて連鎖移動剤および重合開始剤の存在下で、適宜重合温度を設定して行う。この場合に、所望の平均重合度の共重合体を得るためには連鎖移動剤を用いることが好ましい。

有機溶媒は、重合反応の制御、反応中のゲル形成防止のために用いられるものである。かかる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン

ル、3-エチルベンゼンチオールなどのメルカプタン；ビスー(4-ヒドロキシジメチルフェニル)ジスルフィド、ビスー(2-クロロメチルフェニル)ジスルフィド、ビスー(2-プロモメチルフェニル)ジスルフィド、ジナフチルジスルフィド、ジ-2-ベンゾチアジルジスルフィド、ビスー(イソプロピルキサンテン)ジスルフィド、カルボニルビスー(チオグリコール酸)、ジベンジルスルフィド、ビスー(2-エチルヘキシル)ジスルフィド、ビスー(2-クロロベンジル)ジスルフィド、ビスー(2-ピリジル-β-エチル)ジスルフィド、ビスー(β-クロロエチル)ジスルフィド、ビスー(ヒドロキシエチル)ジスルフィド、ビスー(β-クロロアセトキシエチル)ジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジ-ο-トリルジスルフィド、ジ-p-トリルジスルフィド、ビスー(2,6-キシリル)ジスルフィド、ビスー(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)ジスルフィド、ビスー(4-カルボキシフェニル)ジスルフィド、ビスー(4-カルボ

などの炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン極性溶媒などを例示することができる。この有機溶媒は、単量体の合計量100重量部に対して20~1,000重量部を用いることが好ましく、さらに好ましくは50~500重量部を用いる。

連鎖移動剤としては、メタンチオール、エタンチオール、n-プロパンチオール、イソプロパンチオール、n-ブタンチオール、2-メチルプロパンチオール、3-メチルプロパンチオール、1,1-ジメチルエタンチオール、1-ヘキサチオール、1-オクタチオール、1-デカンチオール、シクロペンタジエン-1-チオール、シクロヘキサチオール、ベンゼンチオール、1-メチルベンゼンチオール、2-メチルベンゼンチオール、3-メチルベンゼンチオール、1-エチルベンゼンチオール、2-エチルベンゼンチオー

キシエトキシフェニル)ジスルフィド、ビスー(4-カルボキシエトキシフェニル)ジスルフィドなどのジスルフィド；および四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムなどのハロメタンを例示することができる。

かかる連鎖移動剤の使用量は、目的とする共重合体の重合度によって適宜選択することができるが、一般に単量体の合計量100重量部に対して0.5~500重量部であることが好ましい。さらに好ましい使用量は連鎖移動剤の種類によって異なり、例えばメルカプタンの場合には0.5~40重量部であり、ジスルフィドの場合には1~80重量部であり、ハロメタンの場合には2~200重量部である。連鎖移動剤の量が少なすぎる場合には加水分解速度の経時変化が大きくなり、その量が多すぎる場合には得られるオリゴマーの分子量が小さくなり、十分な製膜性を得ることができない。

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、

2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、トープチルパーオクトエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物およびアゾビスイソブチロニトリルなどを例示することができる。

かかる重合開始剤の使用量は、単量体の合計量100重量部に対して0.01~10重量部が好ましい。

重合開始剤はその使用量が多いほど低重合物を得易く、とくに連鎖移動剤を併用しない場合には、単量体100重量部に対して1~10重量部を用いることが好ましい。

重合温度は50~200℃が好ましく、さらに好ましくは60~130℃である。重合温度はこの範囲内であれば温度が高いほど、本発明の目的に合致した共重合体を得易い。なお、連鎖移動剤を用いない場合には、90~200℃で重合を行うことが好ましい。

次いで、このようにして得られた(A)単位および(B)単位からなる共重合体中の(A)単位

ることが好ましい。この平均重合度があまり小さすぎる場合には、充分な製膜性を得ることができない。また、あまり大きすぎる場合には、実用時において使用当初は加水分解速度が非常に遅くて満足な徐溶性を得ることができず、一定時間経過後に急激な加水分解速度の上昇を示すことなど、加水分解速度の経時変化が大きいためコーティング材としての用途が制限される。

エステル交換反応に用いるケイ素化合物としては、メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシシラン)、メチルトリス(エトキシエトキシシラン)、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリ(アセトンオキシム)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、メチルトリ(N-メチルアセトアミド)シラ

の一部の側鎖のトリオルガノシリル基を、2個以上のケイ素官能基を有するシラン化合物またはその部分加水分解物との間でエステル交換反応を行うことにより、(C)単位を含む共重合体を得ることができる。また、縮合架橋体は、微量の水の存在下エステル交換反応を行うことにより、複数のケイ素官能基を同時に反応させて架橋構造を形成せしめるか、いったん、上記の方法で(C)単位を形成したのち、微量の水分によって、縮合反応を行わせることにより得ることができる。なお、共重合体中の(A)単位は、いったん前述のトリオルガノシリル(メタ)アクリレートを用いて共重合体を製造したのち、後述する(C)単位を形成する方法として例示したエステル交換反応により、当初の共重合体の(A)単位と異なる(A)単位を形成することもできる。

このようにして得られる共重合体の平均重合度、すなわち未架橋の共重合体における(A)、(B)および(C)単位の数の和の平均値はとくに制限されるものではないが、10~100であ

る。フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのシラン化合物とその加水分解物を例示することができる。これらの中でも容易に入手でき、エステル交換反応および架橋反応を容易に制御よく行えることから、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシランおよびこれらに対応するビニルシランが好ましい。

エステル交換反応は、室温で行うことができるが、50~150℃で行うことがより好ましい。また反応の制御と反応中のゲル形成防止のために有機溶媒を用いることが好ましい。この有機溶媒としては、(A)および(B)単位からなる重合体の製造時に用いたものと同じものを用いることができる。

エステル交換反応は、触媒の存在下で行うことによって、反応をより速やかに進行させることができると同時に、架橋反応も行うことができる。この触媒としては、ジメチルヒドロキシルアミ



ン、ジエチルヒドロキシルアミン、テトラメチルグアニジン、ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンなどのアミン類；ベンジルトリメチルアンモニウムアセテートなどの第4級アンモニウム塩；オクタン酸鉄、ナフテン酸鉄、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクタン酸マンガ、ナフテン酸マンガ、オクタン酸スズ、ナフテン酸スズなどの有機酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズモノオレエート、ジブチルスズジメトキシド、酸化ジブチルスズなどの有機スズ化合物；テトラブチルチタネート、テトラブチルジルコネートなどの金属アルコレート；ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセトナト）チタン、1,3-プロパンジオキシビス（アセチルアセトナト）チタン、1,3-プロパンジオキシビス（エチルアセトア

セトナト）チタンなどのチタンキレートなどを例示することができる。

本発明の徐溶性コーティング材には、必要に応じて有機溶媒、顔料、沈降防止剤、増粘剤、紫外線吸収剤などを配合することができる。

本発明の徐溶性コーティング材は、(A)、(B)および(C)単位からなる共重合体または架橋網状構造を有する共重合体を主成分とするものであり、(A)および(C)単位の側鎖が、水中で加水分解によって徐々に $-CO_2H$ となり水溶性となるために、水に対して徐溶性を示すものである。また、本発明の徐溶性コーティング材は前記構造を有することから、(A)および(B)単位のみからなる共重合体のように急激な温度変化に弱いという問題がない。

#### 【発明の効果】

本発明の徐溶性コーティング材は、制御された加水分解速度を有し、そのため水棲動物の付着を防止する船底塗料や漁網処理剤に必要な徐溶性を示す塗膜を物体の表面に形成することができる。

さらに、この塗膜は、温度変化にも強く、機械的性質にも優れている。

本発明の徐溶性コーティング材は、船底塗料、漁網処理剤などとして有用である。

#### 【実施例】

以下、本発明を参考例および実施例により説明する。なお、以下において部はすべて重量部を表す。

#### 参考例1

冷却器、攪拌装置および温度計を備えた反応容器に、キシレン300部、ジメチルヘキシルシリルメタクリレート120部、メチルメタクリレート180部および1-オクタンチオール6部を仕込んだ。次いで、さらにアゾビスイソブチロニトリル2部を添加したのち、均一になるように攪拌しながら、80℃で8時間加熱して重合を行い、25℃における粘度が420cPである淡黄色透明の溶液を得た。これを重合体溶液P-1とする。

かかる重合体の数平均分子量は4,300で

あった（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した、以下、同様である。）。

#### 参考例2～6

参考例1と同様にして、第1表に示す溶媒、単量体、連鎖移動剤および重合開始剤を仕込み、第1表に示す重合条件で重合を行い、いずれも淡黄色透明の重合体溶液を得た（それぞれP-2～P-6とする）。この重合体溶液の25℃における溶液粘度および平均重合度は第1表のとおりであった。

第 1 表

		参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6
溶 媒 (部)	キシレン	300		300	300	300
	トルエン		200			
単 量 体 (部)	トリブチルシリル メタクリレート	150	180	180		
	ジメチルヘキシル メタクリレート				120	120
	メチルメタクリレート	120	120	110	120	180
	2-ヒドロキシエチル メタクリレート	30				
	ブチルアクリレート				10	
	スチレン			10		
連鎖移動 剤 (部)	1-オクタンチオール	10	5	3	3	
重合開始 剤 (部)	アゾビスイソ ブチロニトリル	2	2	2	2	0.5
反 応 条 件	温 度 (°C)	80	80	80	80	70
	時 間 (h)	8	8	8	8	15
重 合 体	溶 液 No.	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
	溶液粘度(cP)	300	680	800	820	1100
	数平均分子量	2500	5500	6700	6300	20000

## 実施例 1

冷却器、攪拌装置および温度計を備えた反応器に重合体溶液 P-1 を 100 部を仕込み、メチルトリメトキシシラン 5.0 部を添加したのち、均一になるように攪拌しながら、80°C で 10 時間加熱してエステル交換反応を行った。その結果、粘度が上昇し、25°C における粘度が 1,050 cS の淡黄色透明溶液状のコーティング材を得た。

得られたコーティング材溶液を用い、次の方法により耐熱衝撃性試験を行ったところ、6 サイクルの試験後もひび割れや剥離などの異常は認められなかった。また、溶解性促進試験の結果は第 3 表に示すとおりであった。

## 耐熱衝撃性試験

コーティング材溶液 3~4 g を 10×15 cm の銅板の表面の塗布し、60°C で 12 時間加熱することにより、有機溶媒を揮散除去して塗膜を形成した。これを耐熱衝撃試験機により、-20°C の条件下 3 時間さらし、次いで、ただちに 30°C

の条件下 3 時間さらした。この操作を繰り返してひび割れや剥離などの異常が認められないサイクル数を測定した。

## 溶解性の促進試験

コーティング材溶液を、乾燥重量として 2~3 g を 9×6 cm のガラス板の表面に塗布し、60°C で 12 時間加熱することにより、有機溶媒を除去して、塗膜を形成した。これを水 18 ml に食塩 480 g とカセイソーダを 2.0 g を溶解させたアルカリ性の加水分解促進液の中に浸漬し、1 日ごとにその重量の減少を測定した。

## 実施例 2~7

各種の重合体溶液を用い、第 2 表に示すシラン化合物と反応条件によって、エステル交換反応と架橋反応を行い、いずれの例も淡黄色透明のコーティング材を得た。これらのコーティング材の 25°C における溶液粘度および耐熱衝撃性試験の結果を第 2 表に示し、溶解性促進試験の結果を第 3 表に示す。

第 2 表

重合体 溶液	種 類	実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7	
		量 (部)		量 (部)		量 (部)		量 (部)		量 (部)		量 (部)	
シ ラ ン	メチルトリメト キシラン	100		100		100		100		100		100	
	メチルトリアセ トキシラン	7.0	5.0				5.0						1.0
	テトラエトキシ シラン							3.0					
	ジメルトリメト キシラン									1.0			
反 応 条 件	温 度 (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	時 間 (h)	10	10	10	8	10	8	10	10	10	10	10	10
溶 液 粘 度 (cP)		1120		2200		2500		2300		1800		1450	
耐熱衝撃性試験 (サイクル数)		8以上		8以上		8以上		8以上		8以上		8以上	

## 比較例

参考例 1 ~ 6 により得られた重合体溶液についで、実施例と同様の耐熱衝撃性試験および溶解性促進試験を行った。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

重合体 溶液	耐熱衝撃性試験 (サイクル数)	促進試験による重量減少 (g/日)					
		1日後	2日後	3日後	4日後	5日後	6日後
P-1	2	0.13	0.13	0.14	0.14	0.13	0.14
P-2	2	0.18	0.18	0.19	0.18	0.19	0.19
P-3	3	0.20	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21
P-4	3	0.12	0.14	0.13	0.11	0.15	0.13
P-5	3	0.40	0.43	0.38	0.48	0.45	0.46
P-6	6 以上	0.00	0.00	0.00	0.01	0.50	1.50

第 3 表

	促進試験による重量減少 (g/日)					
	1日後	2日後	3日後	4日後	5日後	6日後
実施例 1	0.01	0.12	0.12	0.11	0.13	0.11
実施例 2	0.18	0.16	0.16	0.18	0.18	0.16
実施例 3	0.20	0.22	0.21	0.20	0.22	0.21
実施例 4	0.18	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19
実施例 5	0.19	0.19	0.21	0.20	0.20	0.20
実施例 6	0.11	0.13	0.12	0.12	0.11	0.13
実施例 7	0.30	0.40	0.42	0.41	0.40	0.42

第4表から明らかなとおり、平均分子量の小さいP-1~P-5は、耐熱衝撃性試験の結果、塗膜の剥離を生じた。平均分子量の大きいP-6は、耐熱衝撃性試験の結果、架橋構造を有する実施例1~7のコーティング材と同様に異常がなかったが、溶解性促進試験の結果、最初の4日間溶解性を示さなかったが、その後は急激に、かつ、極度に大きな溶解性を示した。